

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 103 02 914.1

**Anmeldetag:** 24. Januar 2003

**Anmelder/Inhaber:** Heraeus Quarzglas GmbH & Co KG, Hanau/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Herstellung von synthetischem Quarzglas

**IPC:** C 03 B, C 03 C

Best Available Copy

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 28. November 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Letang

## Patentanmeldung

Heraeus Quarzglas GmbH & Co. KG

### Verfahren zur Herstellung von synthetischem Quarzglas

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von synthetischem Quarzglas, das folgende Schritte umfasst:

- 10 a) Bilden eines Gasstromes, enthaltend eine verdampfbare Ausgangssubstanz, die durch Oxidation oder durch Flammenhydrolyse zu  $\text{SiO}_2$  umgesetzt werden kann,
- b) Zuführen des Gasstromes in eine Reaktionszone, in der die Ausgangssubstanz unter Bildung amorpher Teilchen aus  $\text{SiO}_2$  umgesetzt wird,
- 15 c) Abscheiden der amorphen  $\text{SiO}_2$ -Teilchen auf einem Träger unter Bildung einer  $\text{SiO}_2$ -Schicht,
- d) Verglasen der  $\text{SiO}_2$ -Schicht entweder beim Abscheiden der  $\text{SiO}_2$ -Teilchen oder nach dem Abscheiden unter Bildung des Quarzglases.,

Derartige Verfahren zur Herstellung von synthetischem Quarzglas durch Oxidation oder durch Flammenhydrolyse siliciumhaltiger Ausgangssubstanzen sind unter  
20 den Bezeichnungen VAD-Verfahren (Vapor Phase Axial Deposition), OVD Verfahren (Outside Vapor Phase Deposition), MCVD Verfahren (Modified Chemical Vapor Deposition) und PCVD Verfahren (oder auch PECVD-Verfahren; Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) allgemein bekannt. Bei allen diesen Verfahrenswegen werden in der Regel mittels eines Brenners  $\text{SiO}_2$ -Partikel erzeugt  
25 und schichtweise auf einem Träger abgeschieden, der sich relativ zu einer Reaktionszone bewegt. Bei hinreichend hoher Temperatur im Bereich der Trägersoberfläche kommt es zu einem unmittelbaren Verglasen der  $\text{SiO}_2$ -Partikel („Direktverglasen“). Im Unterschied dazu ist bei dem sogenannten „Sootverfahren“ die Tem-

- 2 -

peratur während des Abscheidens der  $\text{SiO}_2$ -Partikel so niedrig, dass eine poröse Sootschicht erhalten wird, die in einem separaten Verfahrensschritt zu transparentem Quarzglas gesintert wird. Sowohl das Direktverglasen als auch das Sootverfahren führen zu einem dichten, transparenten, hochreinen, synthetischen

5 Quarzglas.

Der Träger wird in der Regel in einem späteren Verfahrensschritt entfernt. Es werden so Quarzglasrohlinge in Form von Stäben, Blöcken, Rohren oder Platten erhalten, die zu optischen Bauteilen, wie insbesondere zu Linsen, Fenstern, Filtern, Maskenplatten, zum Einsatz in der Mikrolithographie weiter verarbeitet werden.

10 den.

Eine bewährte Ausgangssubstanz für die Herstellung von synthetischem Quarzglas ist Siliciumtetrachlorid ( $\text{SiCl}_4$ ). Es wurden aber auch eine Vielzahl anderer siliciumorganischer Verbindungen vorgeschlagen, aus denen durch Hydrolyse oder durch Oxidation  $\text{SiO}_2$  gebildet werden können. Als Beispiel für geeignete

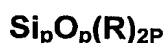
15 Ausgangssubstanzen und eine Literaturreferenz hierfür seien genannt: Monosilan ( $\text{SiH}_4$ ; DE-C 38 35 208), Alkoxysilane ( $\text{R}_{4-n}\text{Si}(\text{OH})_n$ , wobei R eine Alkoxy-Gruppe mit einem bis vier C-Atomen repräsentiert; DE-A 58 65 558) und Stickstoff-Siliciumverbindungen in Form von Silazanen (EP-A 529 189). Besonders interessante Ausgangssubstanzen bilden die sogenannten Polysiloxane

20 (auch kurz als „Siloxane“ bezeichnet), deren Einsatz für die Herstellung von synthetischem  $\text{SiO}_2$  beispielsweise in der DE-A1 30 16 010 und in der EP-B1 463 045 vorgeschlagen wird. Die Stoffgruppe der Siloxane lässt sich unterteilen in offenkettige Polysiloxane (kurz: kettige Polysiloxane) und in geschlossenkettige Polysiloxane (kurz: Cyclo-Polysiloxane). Die kettigen Polysiloxane werden durch die folgende chemische Summenformel beschrieben:

25



wobei n eine ganze Zahl  $\geq 0$  ist. Die Cyclo-Polysiloxane haben folgende allgemeine Summenformel:



wobei P eine ganze Zahl  $\geq 2$  ist. Der Rest „R“ ist jeweils zum Beispiel eine Alkylgruppe, bevorzugt eine Methylgruppe ist.

Die aus dem synthetischen Quarzglas gefertigten optischen Bauteile werden unter anderem für die Übertragung energiereicher, ultravioletter Strahlung eingesetzt, 5 beispielsweise in Form optischer Fasern oder als Belichtungs- und Projektionsoptiken in Mikrolithographiegeräten für die Herstellung hochintegrierter Schaltungen für Halbleiterchips. Die Belichtungs- und Projektionssysteme moderner Mikrolithographiegeräte sind mit Excimerlasern bestückt, die energiereiche, gepulste UV-Strahlung einer Wellenlänge von 248 nm (KrF-Laser) oder von 193 nm (ArF- 10 Laser) abgeben.

Derartige kurzwellige UV-Strahlung kann in optischen Bauteilen aus synthetischem Quarzglas Defekte erzeugen, die zu Absorptionen führen. Die Art und das Ausmaß einer Defektbildung hängen von der Art und der Qualität des jeweiligen Quarzglases ab, die im Wesentlichen durch strukturelle Eigenschaften, wie Dichte, Brechzahlverlauf, Homogenität und chemische Zusammensetzung bestimmt 15 wird.

Der Einfluss der chemischen Zusammensetzung von synthetischem Quarzglas auf das Schädigungsverhalten bei der Bestrahlung mit energiereichem UV-Licht ist beispielsweise in der EP-A1 401 845 beschrieben, aus der auch ein gattungs- 20 gemäßes Herstellungsverfahren bekannt ist. Demnach ergibt sich eine hohe Strahlenbeständigkeit bei einem Quarzglas, das sich durch hohe Reinheit, einen OH-Gehalt im Bereich von 100 bis ca. 1.000 Gew.-ppm und gleichzeitig durch eine relativ hohe Wasserstoffkonzentration von mindestens  $5 \times 10^{16}$  Molekülen/cm<sup>3</sup> (bezogen auf das Volumen des Quarzglases) auszeichnet.

Bei den in der Literatur beschriebenen Schädigungsmustern kann man unterscheiden zwischen solchen, bei denen es bei andauernder UV-Bestrahlung zu einem Anstieg der Absorption kommt (induzierte Absorption), und solchen, bei denen strukturelle Defekte in der Glasstruktur erzeugt werden, die sich beispielsweise in einer Generierung von Fluoreszenz oder in einer Veränderung des Brechungsindex auswirken, die aber nicht zwangsläufig die Strahlungsabsorption 30 verändern.

Bei den Schädigungsmustern der ersten Gruppe kann die induzierte Absorption zum Beispiel linear ansteigen, oder es wird nach einem anfänglichen Anstieg eine Sättigung erreicht. Weiterhin wird beobachtet, dass eine anfänglich vorhandene Absorptionsbande nach Abschalten der UV-Quelle innerhalb weniger Minuten verschwindet, sich aber nach erneuter Aufnahme der Bestrahlung schnell wieder auf dem vorherigen Niveau einstellt. Das zuletzt genannte Verhalten wird in der Literatur als „Rapid-Damage-Prozess“ (RDP) bezeichnet. Weiterhin ist ein Schädigungsmuster bekannt, bei dem sich strukturelle Defekte offenbar derart in dem Quarzglas kumulieren, dass sie sich in einer plötzlichen, starken Zunahme der Absorption äußern. Der starke Anstieg der Absorption wird in der Literatur als „SAT-Defekt“ bezeichnet.

Im Zusammenhang mit den Schädigungsmustern der zweiten Gruppe ist ein bekanntes Phänomen die sogenannte „Kompaktierung“, die während bzw. nach Laserbestrahlung mit hoher Energiedichte auftritt. Dieser Effekt äußert sich in einer lokalen Dichteerhöhung, die zu einem Anstieg des Brechungsindex und damit zu einer Verschlechterung der Abbildungseigenschaften des optischen Bauteils führt. Es wird auch ein gegenteiliger Effekt beobachtet, wenn ein optisches Bauteil aus Quarzglas mit Laserstrahlung geringer Energiedichte aber mit hoher Pulszahl beaufschlagt wird. Unter diesen Bedingungen wird eine sogenannte „Dekompaktierung“ erzeugt, die mit einer Verringerung des Brechungsindex einhergeht. Hierbei kommt es durch die Bestrahlung ebenfalls zu einer lokalen Dichteänderung und damit zu einer Verschlechterung der Abbildungseigenschaften. Kompaktierung und Dekompaktierung sind somit ebenfalls Defekte, die die Lebensdauer eines optischen Bauteils begrenzen können.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von synthetischem Quarzglas anzugeben, das sich durch ein günstiges Schädigungsverhalten gegenüber kurzweiliger UV-Strahlung auszeichnet, und das für die Herstellung eines optischen Bauteils für die Übertragung energiereicher ultravioletter Strahlung einer Wellenlänge von 250 nm oder kürzer besonders geeignet ist.

Diese Aufgabe wird ausgehend von dem eingangs genannten Verfahren erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass als Ausgangssubstanz ein Gemisch aus einer ein singuläres Si-Atom enthaltenden, monomeren Siliciumverbindung und aus einer mehrere Si-Atome enthaltenden, oligomeren Siliciumverbindung eingesetzt wird, mit der Maßgabe, dass die oligomere Siliciumverbindung in der Mischung weniger als 70 % zu dem Gesamt-Siliciumgehalt beiträgt..

Im Unterschied zu den bekannten Verfahren, bei denen eine Ausgangssubstanz eingesetzt wird, die in der Regel aus einer einzigen, möglichst reinen und definierten Siliciumverbindung besteht, wird bei der Erfindung der Einsatz eines Gemisches mehrerer Siliciumverbindungen vorgeschlagen, mit der Maßgabe, dass es sich bei einer der Siliciumverbindungen um eine solche handelt, die ein singuläres Si-Atom enthält (im Folgenden als „monomere Siliciumverbindung“ oder auch kurz als „Monomer“ bezeichnet) und dass es sich bei einer anderen der Siliciumverbindungen um eine solche handelt, die mehrere Si-Atome enthält (im Folgenden als oligomere Siliciumverbindung oder kurz als „Oligomer“ bezeichnet).

Bei der oligomeren Siliciumverbindung sind zwei oder mehr Siliciumatome über eine oder mehrere Sauerstoffbrücken miteinander verbunden. Ein typisches Beispiel hierfür sind die Siloxane. Je nach Anzahl der Siliciumatome in der Siliciumverbindung werden diese „Oligomere“ bei zwei Siliciumatomen im Folgenden auch konkret als „Dimere“ und bei drei Siliciumatomen als „Trimere“ bezeichnet.

Beim Einsatz von Ausgangsmaterial in Form einer monomeren Siliciumverbindung wird ein Quarzglas mit hoher Strahlenbeständigkeit gegenüber kurzwelliger UV-Laserstrahlung erhalten. Dies zeigt sich insbesondere in einer hohen Transmission des Quarzglases, einem niedrigen Sättigungsplateau der induzierten Absorption sowie einer geringen Anfälligkeit für Kompaktierung und Dekompaktierung bei den für die Mikrolithografie typischen Energiedichten der Laserstrahlung.

Demgegenüber wurde festgestellt, dass synthetisches Quarzglas, das unter Einsatz eines Oligomers hergestellt worden ist, insbesondere eines Oligomers mit hohem Anteil an Ringstrukturen, eine höhere Defektbildung gegenüber kurzwelliger UV-Laserstrahlung aufweist. Daher zeigt diese Quarzglasqualität gerade bei den für die Mikrolithografie typischen Energiedichten der Laserstrahlung eine ver-

gleichsweise geringe Strahlenbeständigkeit, was sich insbesondere in einem höher liegenden Sättigungsplateau der induzierten Absorption äußert. Darüber hinaus hat sich gezeigt, dass bei einem solchen Quarzglas die sogenannte „Homogenisierung“, wobei ein Glasposten mehrfach in unterschiedlichen Richtungen  
5 verdrillt wird, einen höheren Aufwand erfordert, als bei einem unter Einsatz von  $\text{SiCl}_4$  hergestellten Quarzglas.

- Diese Beobachtungen legen die Vermutung nahe, dass die bei der Glaserzeugung sich einstellende Struktur des  $\text{SiO}_2$ -Netzwerks von der eingesetzten Ausgangssubstanz abhängig ist. Eine mögliche Erklärung hierfür besteht darin, dass  
10 sich wegen der engen Nachbarschaft der Silicium-Atome in einem Oligomer ein vergleichsweise größerer Teil der bei der Oxidation bzw. Hydrolyse gebildeten  $\text{SiO}_2$ -Primärteilchen aus zwei oder mehreren Silicium-Atomen zusammensetzt, wobei diese  $\text{SiO}_2$ -Primärteilchen in der Reaktionszone zu größeren  $\text{SiO}_2$ -Partikeln heranwachsen, beispielsweise durch Koagulation oder durch Kondensation.
- 15 Im Unterschied hierzu werden die  $\text{SiO}_2$ -Partikel bei einer monomeren Siliciumverbindung (z. B. Alkoxysilane, Alkylsilane,  $\text{SiCl}_4$ ) durch Oxidation bzw. Hydrolyse einzelner Moleküle gebildet, die jeweils nur ein Siliciumatom enthalten. Demgemäß ist anzunehmen, dass ein großer Teil der anfänglich in der Reaktionszone gebildeten  $\text{SiO}_2$ -Primärteilchen nur ein Siliciumatom enthält.
- 20 Die so gebildeten  $\text{SiO}_2$ -Primärteilchen verhalten sich beim Zusammenlagern zu den größeren  $\text{SiO}_2$ -Partikeln anders als die aus Oligomeren erzeugten  $\text{SiO}_2$ -Primärteilchen. Bei oligomeren Siliciumverbindungen werden in Abhängigkeit von ihrer Stöchiometrie mehr di- oder oligomere  $\text{SiO}_2$ -Primärteilchen vorliegen als bei der Umsetzung von monomeren Siliciumverbindungen. In Abhängigkeit von der  
25 Anzahl und Konfiguration der Siliciumatome in der Ausgangssubstanz ändert sich daher die Größe der Primärteilchen und damit auch die Größe der daraus entstehenden  $\text{SiO}_2$ -Partikel und deren Konzentration in der Reaktionszone. Dieser Parameter wirkt sich darüber hinaus auch auf die Temperatur innerhalb der Reaktionszone aus und somit auf den gesamten Abscheideprozess derart aus, dass  
30 sich eine bei einem Oligomer eine Netzwerkstruktur einstellt, die die oben erwähnten Nachteile hinsichtlich der Strahlenbeständigkeit aufweist.

- 7 -

Es ist andererseits bekannt, dass sich beim Abscheideprozess unter Einsatz einer oligomeren Siliciumverbindung eine höhere Abscheiderate ergibt. Das Herstellungsverfahren ist daher wirtschaftlicher, was noch dadurch verstärkt wird, dass die oligomere Siliciumverbindung bezogen auf den Siliciumgehalt kostengünstiger  
5 ist als eine monomere Siliciumverbindung.

Es hat sich nun überraschend gezeigt, dass bei Einsatz einer Ausgangssubstanz in Form einer Mischung, die mindestens eine monomere Siliciumverbindung und mindestens eine oligomere Siliciumverbindung enthält, ein Quarzglas erhalten werden kann, das eine Strahlenbeständigkeit aufweist, die vergleichbar zu einem  
10 aus einer monomeren Siliciumverbindung hergestellten Quarzglas ist. Voraussetzung hierfür ist jedoch, dass der auf die oligomeren Siliciumverbindungen in der Mischung zurückgehende Silicium-Anteil weniger als 70 % des Gesamt-Siliciumgehalts der Mischung ausmacht.

Die Mischung der unterschiedlichen Siliciumverbindungen kann grundsätzlich in  
15 jedem Verfahrensstadium erfolgen. Eine Mischung in der flüssigen Phase setzt voraus, dass es dabei nicht zu Reaktionen zwischen den Komponenten kommt, die das Verdampfen oder die Reaktion in der Reaktionszone beeinträchtigen. Dies ist zum Beispiel bei Mischungen chlorhaltiger und chlorfreier Siliciumverbindungen häufig der Fall, wenn es zu Polymerisationsreaktionen kommt. Aus diesen Erwä-  
20 gungen erfolgt das Mischen vorzugsweise in der Gasphase - und auch zu einem möglichst späten Verfahrensstadium, so dass in der Regel mindestens zwei Verdampfersysteme erforderlich sind. Die Siliciumverbindungen können auch erst in der Reaktionszone miteinander vermischt werden, indem sie getrennt voneinander der Reaktionszone zugeführt werden.

25 Auf diese Weise gelingt die Herstellung eines Quarzglases, bei dem infolge des Einsatzes oligomerer Siliciumverbindungen eine Verbesserung der Wirtschaftlichkeit des Herstellungsverfahrens erreicht wird, und dessen Homogenisierbarkeit und Strahlenbeständigkeit (hinsichtlich seiner induzierten Absorption und seinem Verhalten im Hinblick auf Kompaktierung und Dekompaktierung) sich trotz des  
30 Einsatzes oligomerer Siliciumverbindungen von einem aus monomeren Siliciumverbindungen hergestellten Quarzglas nicht wesentlich unterscheidet.



- 8 -

Es hat sich als günstig erwiesen, wenn die oligomere Siliziumverbindung in der Mischung weniger als 60 % zum Gesamt-Siliziumgehalt beiträgt.

Je kleiner von der oligomeren Siliziumverbindung stammende Anteil am gesamten Siliziumbedarf ist, umso besser erweist sich das erhaltene Quarzglas hinsichtlich seiner Homogenisierbarkeit und seiner Strahlenbeständigkeit. Ein Beitrag von weniger als 60 % zum Gesamt-Siliziumgehalt hat sich als besonders geeigneter Kompromiss zwischen Strahlenbeständigkeit und Homogenisierbarkeit des Quarzglas einerseits und der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens andererseits erwiesen.

10 Bei sehr geringen Anteilen der oligomere Siliziumverbindung macht sich deren Beitrag zur Verbesserung der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens jedoch nicht mehr bemerkbar. Vorzugsweise trägt daher die oligomere Siliziumverbindung in der Mischung zu mindestens 30 % zum Gesamt-Siliziumgehalt bei.

Wegen ihrer Wirtschaftlichkeit werden bevorzugt ringförmige Oligomere eingesetzt. Besonders vorteilhaft hat sich der Einsatz einer oligomeren Siliziumverbindung in Form eines Polyalkylsiloxans erwiesen.

Polysiloxane zeichnen sich durch einen besonders hohen Anteil an Silicium pro Gewicht aus was zur Wirtschaftlichkeit des Verfahrens beiträgt. So beträgt der Gewichtsanteil von Silicium bei (Octamethylcyclotetrasiloxan) OMCTS und bei 20 (Dekamethylcyclopentasiloxan) DMCPs jeweils 37,9 %, und bei Hexamethyldisiloxan 34,6 %.

Aus diesem Grund und wegen seiner großtechnischen Verfügbarkeit in hoher Reinheit ist das beim erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise eingesetzte Polyalkylsiloxan Octamethylcyclotetrasiloxan (OMCTS) oder ein Dekamethylcyclopentasiloxan (DMCPs).

Alternativ hierzu hat es sich auch als günstig erwiesen, als monomere Siliziumverbindung ein chlorfreies Alkoxysilan einzusetzen.

Alkoxysilane zeichnen sich ebenfalls durch großtechnische Verfügbarkeit und Reinheit aus. Die Chlorfreiheit kann sich hinsichtlich der Strahlenbeständigkeit günstig auswirken.

Im Hinblick hierauf wird der Einsatz eines Alkoxysilans in Form von Methyltrimethoxysilan (MTMS) oder eines Tetramethoxysilans (TMS) besonders bevorzugt.

Der Einsatz von MTMS zur Quarzglasherstellung hat den zusätzlichen Vorteil, dass es wenig toxisch ist.

Im Hinblick auf seine großtechnische Verfügbarkeit und Reinheit wird als monomere Siliziumverbindung vorteilhaft Siliciumtetrachlorid ( $\text{SiCl}_4$ ) eingesetzt.

10 Hinsichtlich der Strahlenbeständigkeit des Quarzglases hat sich eine Verfahrensweise als besonders günstig erwiesen, bei der eine Mischung eingesetzt wird, in welcher das Verhältnis der Mischungsanteile von MTMS und OMCTS im Bereich von 40:60 bis 60:40, vorzugsweise um 45:55, liegt (bezogen auf den molekularen Siliciumanteil)

15 Das Mischungsverhältnis bezieht sich auf die jeweiligen Anteile der Substanzen in der Gasphase, in der die Substanzen in verdampfter Form vorliegen. Zur Einstellung eines Mischungsverhältnisses von 45:55 ist ein gravimetrisches Mischungsverhältnis von MTMS zu OMCTS von etwa 1,5 : 1 einzustellen.

20 In einer anderen Verfahrensweise bei Einsatz von  $\text{SiCl}_4$  als monomerer Siliziumverbindung hat es sich bewährt, eine Mischung einzusetzen, in der das Verhältnis der Mischungsanteile von  $\text{SiCl}_4$  und OMCTS - bezogen auf den molekularen Siliciumanteil - zwischen 30 : 70 und 70 : 30 liegt.

Bei einem ausschließlich unter Einsatz von  $\text{SiCl}_4$  hergestellten Quarzglas wird in der Regel ein Chlorgehalt im Bereich zwischen 60 und 130 Gew.-ppm gemessen.

25 Durch das Mischen einer chlorfreien Komponente (wie zum Beispiel OMCTS) und der chlorhaltigen Komponente  $\text{SiCl}_4$  kann in dem Quarzglas auf einfache Art und Weise ein Chlorgehalt unterhalb von 60 Gew.-ppm, aber mehr als ca. 10 ppm, eingestellt werden.

Es hat sich gezeigt, dass bei einem derartigen Quarzglas die Schädigungsmechanismen, die zu Kompaktierung und Dekompaktierung führen, vermieden oder zumindest deutlich reduziert sind. Brechzahländerungen im Verlauf des bestimmungsgemäßen Einsatzes aus dem Quarzglas hergestellter Bauteile werden vollständig oder weitgehend vermieden, so dass die genannten Schädigungsmechanismen die Lebensdauer der aus dem Quarzglas gefertigten optischen Bauteile nicht begrenzen.

Vorzugsweise wird als oligomere Siliziumverbindung eine chlorfreie Siliziumverbindung eingesetzt.

10 Damit ist es möglich, auch bei Einsatz einer chlorhaltigen monomeren Siliziumverbindung in der Mischung, ein Quarzglas mit geringem Chlorgehalt zu erzeugen, das sich insbesondere hinsichtlich der als Kompaktierung/Dekompaktierung bekannten Schädigungsmuster als überlegen erweist.

Die Mischung der Siliciumverbindungen kann prinzipiell in flüssiger Phase oder in 15 gasförmiger Phase erfolgen. Es wird aber eine Verfahrensweise bevorzugt, bei der die Siliciumverbindungen getrennt voneinander verdampft werden und wobei die Mischung vor oder während Verfahrensschritt b) erzeugt wird, also vor dem Einspeisen des Gasstromes in die Reaktionszone.

Durch die Vorab-Mischung wird eine definierte Zusammensetzung des Gasstromes beim Einleiten in die Reaktionszone und damit ein reproduzierbarer und definierter Reaktionsablauf gewährleistet.

Die Erfindung wird im Folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert. Als einzige Figur zeigt

**Figur 1** eine Ausführungsvariante des erfindungsgemäßen Verfahrens zur 25 Herstellung eines  $\text{SiO}_2$ -Sootkörpers.

Bei der in **Figur 1** dargestellten Vorrichtung ist ein Trägerrohr 1 aus Aluminiumoxid vorgesehen, entlang dem eine Vielzahl in einer Reihe angeordneter Flammhydrolysebrenner 2 angeordnet sind. Die Flammhydrolysebrenner 2 sind auf einem gemeinsamen Brennerblock 3 montiert, der parallel zur Längsachse 4

des Trägerrohrs 1 hin- und herbewegbar und senkrecht dazu verschiebbar ist, wie dies die Richtungspfeile 5 und 6 andeuten. Die Brenner 2 bestehen aus Quarzglas; ihr Abstand zueinander beträgt 15 cm.

Den Flammhydrolysebrennern 2 ist jeweils eine Brennerflamme 7 zugeordnet, deren Hauptausbreitungsrichtung 8 senkrecht zur Längsachse 4 des Trägerrohrs 1 verläuft. Für die Regelung der Bewegung des Brennerblocks 3 ist eine Regeleinrichtung 9 vorgesehen, die mit dem Antrieb 10 für den Brennerblock 3 verbunden ist.

Mittels der Flammhydrolysebrenner 2 werden auf dem um seine Längsachse 4 rotierenden Trägerrohr 1  $\text{SiO}_2$ -Partikel abgeschieden, so dass schichtweise der Rohling 11 aufgebaut wird. Hierzu wird der Brennerblock 5 entlang der Längsachse 4 des Trägerrohrs 1 zwischen zwei, in Bezug auf die Längsachse 4 ortsfesten Wendepunkten hin- und herbewegt. Die Amplitude der Hin- und Herbewegung ist mittels des Richtungspfeils 5 charakterisiert. Sie beträgt 15 cm und entspricht damit dem axialen Abstand der Brenner 2 voneinander. Während des Abscheidungsprozesses stellt sich auf der Rohlingoberfläche 12 eine Temperatur von etwa 1200 °C ein.

Den Flammhydrolysebrennern 2 werden jeweils als Brennergase Sauerstoff und Wasserstoff und als Ausgangsmaterial für die Bildung der  $\text{SiO}_2$ -Partikel ein gasförmiges Gemisch aus chlorfreien Ausgangssubstanzen zugeführt wird.

Nach Abschluss des Abscheidungsprozesses wird ein Sootrohr erhalten, das einer Dehydratationsbehandlung unterzogen und unter Bildung eines Quarzglasrohres verglast wird. Aus dem Quarzglasrohr wird durch mehrmaliges Verdrillen bei Temperaturen um 2000°C in unterschiedlichen Richtungen (Homogenisieren) ein in drei Dimensionen schliefenfreier Rundstab mit einem Durchmesser von 80 mm und einer Länge von ca. 800 mm hergestellt. Das Verhalten des Quarzglases beim Homogenisieren wird jeweils protokolliert.

Durch eine Heißverformung bei einer Temperatur von 1700 °C und unter Verwendung einer stickstoffgespülten Schmelzform wird daraus ein kreisrunder Quarz-

glasblock mit einem Außendurchmesser von 300 mm und einer Länge von 90 mm gebildet.

Zur Beseitigung von Spannungsdoppelbrechung wird der so erhaltene Quarzglasblock anschließend einer üblichen Temperbehandlung unterzogen, wie sie in der

5 EP-A1 401 845 beschrieben ist. Hierzu wird der Quarzglasblock unter anderem unter Luft und Atmosphärendruck auf 1100 °C erhitzt und anschließend mit einer Abkühlrate von 1 °C/h abgekühlt. Es wird eine Spannungsdoppelbrechung von maximal 2 nm/cm gemessen. Der mittlere OH-Gehalt liegt bei ca. 900 Gew.-ppm.

Der so hergestellte Quarzglasblock ist als Rohling für die Herstellung einer opti-

10 schen Linse für ein Mikrolithographiegerät unmittelbar geeignet. Zur Messung des Schädigungsverhaltens des Quarzglases werden zylindrische Messproben mit den Abmessungen 10 mm x 10 mm x 40 mm geschnitten, und deren vier lange Seiten jeweils poliert. Zur Bestimmung der Strahlenbeständigkeit werden die Messproben jeweils mit einem UV-Excimerlaser bestrahlt (Wellenlänge = 193 nm,

15 Impulsenergie = 100 mJ/cm<sup>2</sup>, Pulswiederholungsrate = 200 Hz), wobei gleichzeitig die Transmission bei einer Wellenlänge  $\lambda = 193$  nm gemessen wird. Außerdem wurde das Verhalten des Quarzglases in Bezug auf sein Kompaktierungs- und Dekompaktierungsverhalten ermittelt, wie dies beschrieben ist in „C. K. Van Peski, R. Morton und Z. Bor („Behaviour of fused silica irradiated by low level 193 nm  
20 excimer laser for tens of billions of pulses“, J. Non-Cryst. Solids 265 (2000) S.285–289).

In Tabelle 1 sind für unterschiedliche Ausgangssubstanzen und Mischungsverhältnisse, die an dem hergestellten Quarzglas ermittelte Homogenisierbarkeit und Strahlenbeständigkeit sowie die Wirtschaftlichkeit der jeweiligen Herstellungswei-  
25 se qualitativ angegeben.

Tabelle 1

Nr.	Momom. Si-Verbindung	Oligomere Si-Verbindung	Mischungsverhältnis	Homogenisierbarkeit	Strahlungsbest. (Induzierte Absorption)	Strahlungsbest. (Kompakt. / Dekompakt.)	Wirtschaftlichkeit
1	SiCl <sub>4</sub>	-	-	++	++	+	0
2	MTMS	OMCTS	45:55	++	++	++	+
3	MTMS	HDMS	45:55	+	++	++	+
4	SiCl <sub>4</sub>	OMCTS	45:55	++	++	++	+
5	MTMS	OMCTS	25:75	-	0		++

In der Tabelle bedeuten:

MTMS: Methyltrimethoxysilan

5 OMCTS: Octamethylcyclotetrasiloxan

HDMS: Hexamethylcyclotetrasiloxan

Die Ziffern des Mischungsverhältnisses der Proben bezeichnen den auf die jeweiligen Substanzen zurückgehenden Anteil am Gesamt-Siliciumgehalts des Quarz-  
 10 glases. Beispielsweise deckt bei Probe Nr. 1 der aus MTMS stammende Silicium-Anteil 45 % des gesamten Siliciumbedarfs und das Silicium aus dem OMCTS trägt hierzu 55 % bei.

Die qualitativen Ergebnisse aus Tabelle 1 zeigen, dass bei Einsatz einer Ausgangssubstanz in Form einer Mischung, die eine monomere Siliciumverbindung  
 15 und eine oligomere Siliciumverbindung enthält, ein Quarzglas auf wirtschaftliche Art und Weise erhalten wird, das eine Strahlenbeständigkeit aufweist, die vergleichbar zu einem aus einer monomeren Siliciumverbindung hergestellten Quarzglas ist. Mit zunehmendem Anteil der oligomeren Siliciumverbindung in der

Mischung nimmt die Wirtschaftlichkeit des Quarzglas-Herstellungsprozesses zu und die Strahlenbeständigkeit und die Homogenisierbarkeit des Quarzglases nehmen ab. Sofern der Si-Anteil des Quarzglases zu maximal 70 % aus der oligomeren Siliciumverbindung stammt, sind Strahlenbeständigkeit und Homogenisierbarkeit jedoch ausreichend.

Ein ähnliches Ergebnis ergibt sich, wenn das Quarzglas anstatt nach dem Sootverfahren durch Direktverglasen erzeugt wird.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von synthetischem Quarzglas, umfassend die Verfahrensschritte:
  - 5 e) Bilden eines Gasstromes, enthaltend eine verdampfbare Ausgangssubstanz, die durch Oxidation oder durch Flammenhydrolyse zu  $\text{SiO}_2$  umgesetzt werden kann,
  - f) Zuführen des Gasstromes in eine Reaktionszone, in der die Ausgangssubstanz unter Bildung amorpher Teilchen aus  $\text{SiO}_2$  umgesetzt wird,
  - 10 g) Abscheiden der amorphen  $\text{SiO}_2$ -Teilchen auf einem Träger unter Bildung einer  $\text{SiO}_2$ -Schicht,
  - h) Verglasen der  $\text{SiO}_2$ -Schicht entweder beim Abscheiden der  $\text{SiO}_2$ -Teilchen oder nach dem Abscheiden, unter Bildung des Quarzglases,dadurch gekennzeichnet, dass
  - 15 i) als Ausgangssubstanz ein Gemisch aus einer ein singuläres Si-Atom enthaltenden, monomeren Siliciumverbindung und aus einer mehrere Si-Atome enthaltenden, oligomeren Siliciumverbindung eingesetzt wird, mit der Maßgabe, dass die oligomere Siliciumverbindung in der Mischung weniger als 70 % zum Gesamt-Siliciumgehalt beiträgt.
- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die oligomere Siliciumverbindung in der Mischung weniger als 60 % zum Gesamt-Siliciumgehalt beiträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die oligomere Siliciumverbindung in der Mischung zu mindestens 30 % zum Gesamt-Siliciumgehalt.
- 25



4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als oligomere Siliciumverbindung ein Polyalkylsiloxan eingesetzt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyalkylsiloxan Oktamethylcyclotetrasiloxan (OMCTS) oder ein Dekamethylcyclopentasiloxan (DMCPS) ist.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als monomere Siliciumverbindung ein chlorfreies Alkoxysilan eingesetzt wird.
- 10 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkoxysilan Methyltrimethoxysilan (MTMS) oder ein Tetramethoxysilan (TMS) ist.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als monomere Siliciumverbindung Siliciumtetrachlorid ( $\text{SiCl}_4$ ) eingesetzt wird.
- 15 9. Verfahren nach Anspruch 5 und Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass eine Mischung eingesetzt wird, in der das Verhältnis der Mischungsanteile von MTMS und OMCTS - bezogen auf den molekularen Siliciumanteil im Bereich von 40:60 bis 60:40, vorzugsweise um 45:55, liegt.
- 20 10. Verfahren nach Anspruch 5 und Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass eine Mischung eingesetzt wird, in der das Verhältnis der Mischungsanteile von  $\text{SiCl}_4$  und OMCTS - bezogen auf den molekularen Siliciumanteil zwischen 30 : 70 und 70 : 30 beträgt.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als oligomere Siliciumverbindung eine chlorfreie Siliciumverbindung eingesetzt wird.
- 25 12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Siliciumverbindungen getrennt voneinander verdampft werden und dass die Mischung vor oder während Verfahrensschritt b) erzeugt wird.

## Zusammenfassung

### Verfahren zur Herstellung von synthetischem Quarzglas

- 5 Ein bekanntes Verfahren zur Herstellung von synthetischem Quarzglas umfasst die Verfahrensschritte: Bilden eines Gasstromes mit einer verdampfbare Ausgangssubstanz, die durch Oxidation oder durch Flammenhydrolyse zu  $\text{SiO}_2$  umgesetzt werden kann, Zuführen des Gasstromes in eine Reaktionszone, in der die Ausgangssubstanz unter Bildung amorpher Teilchen aus  $\text{SiO}_2$  umgesetzt wird,
- 10 Abscheiden der amorphen  $\text{SiO}_2$ -Teilchen auf einem Träger unter Bildung einer  $\text{SiO}_2$ -Schicht und Verglasen der  $\text{SiO}_2$ -Schicht entweder beim Abscheiden der  $\text{SiO}_2$ -Teilchen oder nach dem Abscheiden, unter Bildung des Quarzglases. Um hiervon ausgehend ein wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von synthetischem Quarzglas anzugeben, das sich durch ein günstiges Schädigungsverhalten
- 15 gegenüber kurzweiliger UV-Strahlung auszeichnet, und das für die Herstellung eines optischen Bauteils für die Übertragung energiereicher ultravioletter Strahlung einer Wellenlänge von 250 nm oder kürzer besonders geeignet ist, wird erfindungsgemäß vorgeschlagen, dass als Ausgangssubstanz ein Gemisch aus einer ein singuläres Si-Atom enthaltenden, monomeren Siliciumverbindung und
- 20 aus einer mehrere Si-Atome enthaltenden, oligomeren Siliciumverbindung eingesetzt wird, mit der Maßgabe, dass die oligomere Siliciumverbindung in der Mischung weniger als 70 % zum Gesamt-Siliciumgehalt beiträgt.



**Fig. 1.**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**